

* L6 ANSWER 12 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 117:16907 HCA
TI Aromatic nonlinear optical material containing carboxylic acid and urea derivative

IN Takeya, Yutaka

PA Teijin Ltd., Japan

SC Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 PP.

CODEN: JKOXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 04036731	A2	19920206	JP 1990-141598	19900601

PI JP 04036731

OS MARPAT 117:16907

AB The material consists of an urea deriv. and a carboxylic acid
XX1Z(CH:CH)nCH:C(CO2H)CN (n = 0, 1, 2; Z = C5-14 arom. group; X, X1 = R10,
NR2R3, SR4, CN, NO2, CO2R5, OCCOR6, CONR7R8, N(R9)COR10, R11; R1-11 = C1-8
hydrocarbon group, H). A material contg. 2-cyano-5-(4-methoxyphenyl)-2,4-
pentadienoic acid and 1,1-dimethylurea showed high 2nd harmonic
generation.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

43. Date of publication of application: 06 . 02 . 92

(21) Application number: 02141598

(71) Applicant: TEIJIN LTD

(22) Date of filing. 01 . 06 . 90

(72) Inventor: TAKEYA YUTAKA

(54) NOVEL AROMATIC NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

COPYRIGHT (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract

PURPOSE: To utilize the above material as an optical bistable element and switching element by forming a solid soln. of various kinds of carboxylic acids containing cyano groups and urea deriv. without having inversion symmetry

$$\begin{array}{c} \text{X}-\underset{\text{Y}}{\overset{|}{\text{A}}}\text{r}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{C}-\text{CN} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{COOH} \end{array}$$

CONSTITUTION This arom. org. nonlinear optical material consists of the solid soln. of the carboxylic acids expressed by general formula (I) and the urea deriv. In the formula (I), Ar denotes 5 to 14C arom. group. In the formula (I), X and Y are a hydrocarbon group. The substituents exclusive of a hydrogen atom exist preferably in a -CH=CH- group, p-position or o-position if either of X and Y is the hydrogen atom. The substituents exist preferably in p-position or o-position if both of X and Y are the exclusive of hydrogen atoms. This solid soln. is preferably formed of the carboxylic acids and the urea deriv. at 1:5 to 5:1 molar ratio. The resulted solid soln. has the form of a crystal, has excellent moldability, can be shaped to various kinds of elements and is applicable to a nonlinear optical application field.

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-36731

⑮ Int. Cl.⁵
G 02 F 1/35
// C 09 K 9/02

識別記号
5 0 4 Z
庁内整理番号
7246-2K
8930-4H

⑬ 公開 平成4年(1992)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 新規な芳香族系非線形光学材料

⑯ 特 願 平2-141598

⑰ 出 願 平2(1990)6月1日

⑱ 発 明 者 竹 谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑳ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

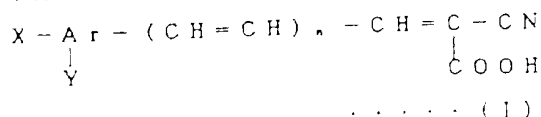
明 細 書

1. 発明の名称

新規な芳香族系非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I)



〔式中、nは0、1または2を、Arは炭素数5～14の芳香族基を、XおよびYは同一もしくは異なり、R₁-O-で表される基、

-N(R₂)R₃で表されるアミノ基、-SR₄で表される基、シアノ基、ニトロ基、-COOR₅、

-O-CO-R₆で表されるエステル基、

-CON(R₇)R₈、-N(R₉)COR₁₀で表されるアミド基、-R₁₁で表される炭化水素基

からなる群から選ばれる官能基を表し、ここで

R₁～R₁₁は同一または異なり、炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を表す〕

で表されるカルボン酸と、炭素誘導体との固溶体

からなることを特徴とする新規な芳香族系非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非線形光学材料に関し、さらに詳細には大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

〔従来の技術〕

非線形光学効果とは、例えばレーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表れることをいう。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長をλ/2の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ処理、情報処理または光通信

システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは光信号演算処理に用いられる光不安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性はある。一般に、この分野においては、シリコン^①を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数があまり大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなどの難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴う欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。

これは、有機物の応答が主として、 π 電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ応答速度も大きいためであることが確かめられ、報告されているからである。例えば、エイシーエス シンポジウムシリーズ、233巻 (ACS Symposium Series 第233巻、1983) に数多くの報告例がなされている。

ルポキシル基、シアノ基のごとく電子吸引力の大きい基と、さらにベンゼン環に種々の置換基を導入することで分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際にはその分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。

一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服するために、本発明者は、先に光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し（特願昭63-72080号明細書、特願昭63-72082号明細書）、分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させることに成功している。

第2 高調波を発生する化合物として、非対称中心の結晶構造をとる尿素がある。ところが、尿素は、その分子構造から容易に判断できるように共役系が存在しないために大きい非線形光学性能を

本発明で問題とする二次の非線形光学特性は、二階のテンソルであるので、分子または結晶で対象中心が存在すると顕在化しない。この理由のため、有機物では、分子のレベルでは大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階ではその大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果のゆえにより安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために光学素子として二次の非線形光学効果が全く発現されないという問題があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の1/2波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延長することは有利でないことが多い。

例えば、下記一般式(1)で表されるような力

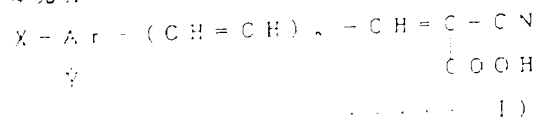
発現することは本質的に困難となる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、種々の非線形光学素子のための二次の非線形発生能を増大させた、反転対称性のない結晶性化合物を提供することを目的とする。

(課題解決のための手段)

本発明は、下記一般式（１）



(式中、 n は0、1または2を、 A は炭素数5～14の芳香族基を、 X および Y は同一もしくは異なる、 R 、 $-O-$ で表される基、

$-N(R)$ 、 R 、で表されるアミノ基、 $-SH$ 、
 で表される基、シアノ基、ニトロ基、 $-COOR$ 、
 $-OOR$ 、で表されるエステル基

$-CON(R_1)R_2$, $-N(R_1)COR_2$ を表されるアミド基, $-R_1$ で表される炭化水素基からなる群から選ばれる官能基を表し, ここで $R_1 \sim R_2$ は同一もしくは異なり, 炭素数: ~ 3

の炭化水素基、または酸素原子を表す O で表されるカルボン酸と、尿素誘導体との固溶体からなることを特徴とする新規な芳香族系非線形光学材料である。

一般式(1)において、 Ar は炭素数5～14の芳香族基を示す。この Ar としては、例えばピリジン、ベンゼン、ピフェニル、インダール、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンゾキノフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサントゲンから誘導される基を挙げることができる。なかでも、ベンゼンまたはナフタレンから誘導される基が好ましい。

また、一般式(1)において、 X および Y は前記基を示すが、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリロキシ基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n -

基のような $-\text{N}(\text{R}_1)\text{COR}_2$ で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基のような炭化水素基が挙げられ、好適にはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基などのアリロキシ基；アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基などのアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基などのアルキルチオ基；フェニルチオ基などのアリールチオ基；シアノ基；ニトロ基； Ar の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基のような $-\text{COOR}$ で表されるエーテル基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような $-\text{OCCOR}$ で表されるエステル基； Ar の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアミノ酸とのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のような $-\text{CON}(\text{R}_1)\text{R}_2$ で

プロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、シフェニルアミノ基などのアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基、 n -プロピルチオ基などのアルキルチオ基；フェニルチオ基などのアリールチオ基；シアノ基、ニトロ基； Ar の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、 n -プロピルエステル基、 n -ブチルエステル基、フェニルエステル基のような $-\text{COOR}$ で表されるエーテル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような $-\text{OCCOR}$ で表されるエステル基； Ar の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアミノ酸とのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、 n -プロピルアミド基、ブチルアミド基、 n -ブチルアミド基、アニリド基のような $-\text{CON}(\text{R}_1)\text{R}_2$ で表されるアミド基；ホルミルアミド基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、ベンゾイルアミド基、

表されるアミド基；ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のような $-\text{N}(\text{R}_1)\text{COR}_2$ で表されるアミド基；あるいはメチル基、エチル基、 n -プロピル基のような炭化水素基である。

また、一般式(1)において、 X および Y のいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基と p -位または o -位にあることが好ましく、ともに水素原子以外の場合は p -位および o -位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高からしめるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式(1)は、シアノ基、カルボキシル基を同一炭素原子上に存在させる。

また、その分子分極が相互に干渉しあうためには共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このため、共役長はあまり長くはならない。

一般式(1)で表されるカルボン酸としては、

例えは次の化合物を挙げる事ができる。

3-(フェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-メチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ブチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸ならびにそれらの *m*- および *o*-置換誘導体。

3-(*p*-メトキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-エトキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ペンチルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ヘプタキシル

プロペン酸、3-(*p*-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸ならびにそれらの *m*- および *o*-置換誘導体。

3-(*p*-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-プロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ブタニルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸ならびにそれらの *m*- および *o*-置換誘導体。

3-(*p*-ニトロフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*m*-ニトロフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*o*-ニトロフェニル)-2-シアノプロペン酸。

3-(*p*-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロペン酸ならびにそれらの *m*- およ

び *o*-置換誘導体。

3-(*p*-メチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-エチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ペンチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ヘプタキシルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-オクタキシルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸ならびにそれらの *m*- および *o*-置換誘導体。

3-(*p*-シアノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*m*-シアノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*o*-シアノフェニル)-2-シアノプロペン酸。

3-(*p*-メチルオキシフェニル)-2-シアノ

び *o*-置換誘導体。

3-(*p*-アセチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-プロピオニルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸ならびにそれらの *m*- および *o*-置換誘導体。

3-(*p*-メチルフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-エチルフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ブチルフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ペンチルフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ヘキシルフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-ヘプタキシルフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(*p*-オクタキシルフェニル)-2-シアノプロペン酸ならびにそれらの *m*- および *o*-置換誘導体などの置換フェニル-2-シアノプロペン酸誘導体。

2-シアノ-*p*-トルフェニル-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(*p*-ジメチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-2, 4-

ーペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジブ
ロビルアミノフェニル)-2, 4-ペンタジエン
酸、2-シアノ-5- (p-ジブチルアミノフェ
ニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-
5- (p-モノメチルアミノフェニル)-2, 4-
ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-アミ
ノフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびに
それらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5- (p-メチルオキシフェニル)-
2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-
 (p-エチルオキシフェニル)-2, 4-ペンタ
ジエン酸、2-シアノ-5- (p-プロピルオキ
シフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シ
アノ-5- (p-ブチルオキシフェニル)-2,
4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-および
o-置換誘導体；

2-シアノ-5- (p-メチルチオフェニル)-
2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-
エチルチオフェニル)-2, 4-ペンタジエン
酸、2-シアノ-5- (p-プロピルチオフェニ

-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-
 (p-ジエチルアミドフェニル)-2, 4-ペン
タジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジブロビル
アミドフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-
シアノ-5- (p-ジブチルアミドフェニル)-
2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-
 (p-モノメチルアミドフェニル)-2, 4-ペ
ンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-アミドフ
ェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれ
らのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-5- (p-アセチルアミノフェニル)-
2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-
 (p-プロピオニルアミノフェニル)-2, 4-
ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-
置換誘導体；

2-シアノ-5- (p-メチルフェニル)-2,
4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-エ
チルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-
シアノ-5- (p-プロピルフェニル)-2, 4-
ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ブチ

ル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-
 (p-ブチルチオフェニル)-2, 4-ペンタ
ジエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘
導体；

2-シアノ-5- (p-シアノフェニル)-2,
4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-および
o-置換誘導体；

2-シアノ-5- (p-メチルオキシカルボニル
フェニル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シア
ノ-5- (p-エチルオキシカルボニルフェニル)-
2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-
 (p-プロピルオキシカルボニルフェニル)-

2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-
ブチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-
ペンタジエン酸ならびにそれらのm-およびo-
置換誘導体；

2-シアノ-5- (p-ニトロフェニル)-
2, 4-ペンタジエン酸ならびにそれらのm-お
よびo-置換誘導体；

2-シアノ-5- (p-ジメチルアミドフェニル)

ルフェニル)-2, 4-ペンタジエン酸ならびに
それらのm-およびo-置換誘導体などの置換フ
ェニル-2-シアノ-2, 4-ペンタジエン酸誘
導体；

2-シアノ-7-フェニル-2, 4, 6-ヘプタ
トリエン酸、2-シアノ-7- (p-ジメチルア
ミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、
2-シアノ-7- (p-ジエチルアミノフェニル)-
2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-
7- (p-ジブロビルアミノフェニル)-2, 4,
6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-
ジブチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタ
トリエン酸、2-シアノ-7- (p-モノメチル
アミノフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン
酸、2-シアノ-7- (p-モノエチルアミノフ
ェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸ならび
にm-およびo-置換誘導体；

2-シアノ-7- (p-メチルオキシフェニル)-
2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-
7- (p-エチルオキシフェニル)-2, 4, 6-

ーヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-プロピルオキシフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ブチルオキシフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノー7-（p-メチルチオフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-エチルチオフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-プロピルチオフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ブチルチオフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノー7-（p-シアノフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノー7-（p-メチルオキシカルボニルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-エチルオキシカルボニルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-

シアノー7-（p-メチルオキシカルボニルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-モノエチルアミドフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノー7-（p-ニトロフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノー7-（p-メチルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-エチルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-プロピルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ブチルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体などのフェニル置換-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸誘導体；

3-（3-インドリル）-2-シアノプロベノン酸、3-（5-クロロ-3-インドリル）-2-シアノプロベノン酸、2-シアノー5-（2-インドリル）-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノー

シアノー7-（p-プロピルオキシカルボニルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ブチルオキシカルボニルフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにそれらのm-およびo-置換誘導体；

2-シアノー7-（p-アセチルオキシフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-プロピオニルオキシフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ブタニルオキシフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸ならびにm-およびo-置換誘導体；

2-シアノー7-（p-ジメチルアミドフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ジエチルアミドフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ジプロピルアミドフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-ジブチルアミドフェニル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（p-モノメチルアミドア

-5-（3-インドリル）-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノー5-（5-クロロ-3-インドリル）-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノー7-（3-インドリル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（2-インドリル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノー7-（5-クロロ-3-インドリル）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-ピリジン-2-シアノプロベノン酸、5-ピリジン-2-シアノプロベノン酸、7-ピリジン-2-シアノプロベノン酸、3-（4-クロロ-2-カルボニル-2-シアノー）-2, 4-ペンタジエン酸、3-（4-カルボニル-2-シアノー）-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸。

尿素誘導体とは、尿素、および少なくとも尿素のアミノ基の水素の一つがアルキル基、ヒドロキシルアルキル基、ハロアルキル基などで非対称に置換されたものを指す。好ましくは、尿素、1, 1-ジメチル尿素、1, 1-ジエチル尿素、1, 1-

ージメチロール尿素、エチル尿素をあげることができ、これらは市販のものをそのまま、あるいは適宜、適当な溶媒から再結晶精製して用いることができる。

本発明の固溶体は、一般式(1)で表されるカルボン酸と尿素誘導体とがモル比で1 : 5 ~ 5 : 1から好ましく形成される。

固溶体の形成は、溶融物・固相あるいは適当な溶媒の中での混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフランらの環状エーテル類を好ましく挙げることができる。

また、融液から固溶体を形成する方法が操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、あまり高温で行うのは好ましくなく、尿素誘導体の融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸と尿素誘導体との固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学

応用分野に適用することができる。

(実施例)

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中、%は特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中、第2高調波発生 の測定は、次のように行った。

すなわち、ユス、ケー、クルツ(S. K. Kuritz)らによるジャーナル「オブ・アプライド・フィジックス」(J. Appl. Phys.) 39巻、3798頁(1968年)中に記載されている方法に準拠して本発明の粉末に対して行った。入射光源として、Nd:YAGレーザー(2 KW/2 Hエパルフ)の1.06 μ mの光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例1『2-シアノ-5-(4-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエノン酸(カルボン酸(1))の合成』

1. 7.2 gの水酸化ナトリウムを含む40 ml水溶液にシアノ酢酸メチル2.51 gを加え、さらに攪拌下にp-メトキシシナマルデヒド
2. 7.6 gを加えて、85℃に加熱し、40時間攪拌を継続した。反応終了後、1.2 Nの塩酸に加えて固体を回収した。

この固体をメタノール・水混合溶媒で再結晶し目的物2.7 gを得た。このものの融点は、

230℃、元素分析値はC: 68.00%、H: 4.90%、N: 5.99%となり、計算値のC: 68.10%、H: 4.85%、N: 6.11%とよい一致を示した。

紫外可視スペクトルの吸収極大波長は、375 nm(メタノール溶媒中)であった。

参考例2『2-シアノ-3-(4-ニトロフェニル)-2-シアノプロパノン酸(カルボン酸(2))の合成』

1. 2.77 gの水酸化ナトリウムの400 ml水溶液にシアノ酢酸メチル30.39 gを溶解させたのち、窒素雰囲気下にp-ニトロベンズアルデヒド29.76 gを加え、5.1時間攪拌加熱還

流を継続した。反応後、1.2 N塩酸に加え、沈殿を回収した。この固体をメタノールから、再結晶を2回繰り返して、収率51%で結晶を得た。

融点207℃、元素分析値は、C: 55.91%、H: 2.93%、N: 12.80%となり、計算値のC: 55.02%、H: 2.75%、N: 12.84%とよい一致を示した。

λ_{max} は、302 nmであった。

参考例3『3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロパノン酸(カルボン酸(3))の合成』

p-ニトロベンズアルデヒド29.76 gに代えて、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド25.32 gを用いる以外は、参考例2と同様にシアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液中で行い、得られた固体をエタノールから再結晶を2回繰り返して目的物19.84 gを得た。

融点は216.1℃、元素分析値はC: 61.94%、H: 4.78%、N: 6.04%となり、計算値のC: 61.79%、H:

4. 7.6%, N: 6.01%とよい一致を示した。
 分子量は、253.3 g/mであった。

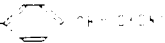


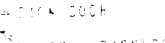

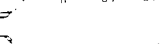
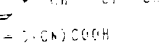
紫外吸収スペクトルには、波数2, 221 cm⁻¹にCN基、1, 590 cm⁻¹, 1, 573 cm⁻¹, 1, 512 cm⁻¹にベンゼン環ならびに共役二重結合の存在を認めた。

参考例4～10『各種カルボン酸（カルボン酸4～10）の合成』

参考例3と同様な方法で第1表に示す各種カルボン酸（カルボン酸4～9）（それぞれ参考例4～10に対応する）を合成した。

（以下余白）

第1表

カルボン酸番号	化学構造	融点	分子量
4		229	320
5		325	339
6		285	449
7		210	290
8		212	320
9		238	360
10		204	380

実施例1『固溶体の形成（形成方法（A））』

参考例1で得られたカルボン酸（1）2.0 gと1, 1-ジメチル尿素2.0 gを粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール60 mlに加熱溶解し、均一溶液を室温まで冷却することで4.0 gの黄色結晶を得た。

この固体を粉砕し第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例2『固溶体の形成（形成方法（B））』

参考例1で得られたカルボン酸（1）2.0 gと1, 1-ジメチル尿素2.0 gを粉末でよく混ぜ合わせ、これを170℃にて10分静置した。

混合系は、均一な液状となり室温に冷却すると結晶固体が析出した。

この結晶をよく粉砕して第2高調波発生能を調べたところ、尿素の約3倍の強度を示した。

実施例3～11『固溶体の形成』

実施例1の形成方法（A）または実施例2の形成方法（B）で第2表のカルボン酸番号のカルボン酸と尿素誘導体の固溶体を作成し、その第2

高調波（SHG）発生能（対尿素比）を調べた。

結果を第2表に示す。

なお、第2表中、尿素誘導体の「C」は、1, 1-ジメチル尿素を、「D」は1, 1-ジエチル尿素を、「E」は尿素を示す。また、「モル比」は尿素誘導体ノカルボンを示す。

第2表

実施例	カルボン酸番号	尿素誘導体	モル比	形成方法	SHG発生能
3	10	C	0.5	B	15
4	3	C	0.8	B	3
5	4	C	2.8	A	2
6	2	C	3.0	B	8
7	5	C	1.7	A	5
8	6	C	3.5	B	8
9	7	C	1.2	B	3
10	8	D	2.4	B	5
11	9	E	4.0	B	9

〔発明の効果〕

本発明のシアノ基を含む各種カルボン酸と尿素誘導体の反転対称性のない固溶体は、非線形光学効果が大きいので光データ処理、情報処理または光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、あるいは光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として広く利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 白井重隆